

CATIONIC ELECTROCOATING COMPOSITION

Patent number: JP10036717
Publication date: 1998-02-10
Inventor: KANETO HIROMASA; YAMADA MITSUO; ANDO AKIRA; TAKASAKI HARUHIKO
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- **international:** C09D163/00; C09D175/04; C09D5/44; C09D163/00; C09D175/04; C09D5/44; (IPC1-7): C09D5/44; C09D163/00; C09D175/04
- **european:**
Application number: JP19960214392 19960724
Priority number(s): JP19960214392 19960724

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10036717

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cationic electrocoating composition capable of preventing the generation of a gas-pinhole (a pinhole formed by gas) without affecting an undesirable effect on other properties, especially a throwing power by including a specific adduct as an agent for preventing the gas-pinhole. **SOLUTION:** This cationic electrocoating composition is obtained by dispersing (A) an amine-modified epoxy resin, (B) a blocked polyisocyanate curing agent and (C) a pigment-dispersed paste in (D) an aqueous medium including a neutralizing agent, and further including (E) an ethylene oxide-adduct to a secondary alcohol having 10.0-13.5 HLB as an agent for preventing a crater on a coating membrane from being generated by a gas. Moreover, preferably, the component E is the adduct obtained by adding 5-9mol ethylene oxide to 1mol 10-16C secondary alcohol, and the composition is obtained by adding the component E to the main emulsion obtained by dispersing the components A and B in the component D and thereafter adding the component C to the resultant emulsion. The addition amount of component E is preferably 0.01-5.0wt.% based on the solid amount of the resin components containing component C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36717

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R J		C 0 9 D 5/44	P R J
163/00	P J M		163/00	P J M
175/04	P H P		175/04	P H P
	P H V			P H V

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-214392	(71)出願人 000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日 平成8年(1996)7月24日	(72)発明者 金戸 弘賢 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内
	(72)発明者 山田 光夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内
	(72)発明者 安藤 亮 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内
	(74)代理人 弁理士 赤岡 迪夫 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 カチオン電着塗料のガスビンホール発生を防
止する。

【解決手段】 アミン変性エポキシ樹脂と、ブロックボ
リュソシアネット硬化剤と中和剤を含む水性媒体中に分
散して得られるメインエマルションへ、HLB 10.0
~13.5を有する2級アルコール/エチレンオキシド
付加体を添加し、さらに顔料分散ペーストを加えて塗料
化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アミン変性エポキシ樹脂と、ブロックポリイソシアネート硬化剤と、顔料分散ペーストとを、中和剤を含む水性媒体中に分散してなるカチオン電着塗料組成物であって、ガスによる塗膜クレーター発生防止剤として、HLB 10.0~13.5を有する2級アルコール／エチレンオキシド付加体を含んでいることを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】前記2級アルコール／エチレンオキシド付加体は、炭素数10ないし16の2級アルコール1モルあたり、エチレンオキシド5~9モルを付加した付加体である請求項1の組成物。

【請求項3】前記2級アルコール／エチレンオキシド付加体は、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤を中和剤を含む水性媒体に分散して得られるメインエマルションへ添加され、その後顔料分散ペーストが加えられる請求項1または2の組成物。

【請求項4】前記2級アルコール／エチレンオキシド付加体の添加量は、硬化剤を含む樹脂固形分の0.01~5.0重量%である請求項1ないし3のいずれかの組成物。

【請求項5】前記2級アルコール／エチレンオキシド付加体の添加量は、硬化剤を含む樹脂固形分の0.5~2.0重量%である請求項4の組成物。

【請求項6】前記アミン変性エポキシ樹脂は、オキサソリドン環含有エポキシ樹脂をアミンで変性して得られる樹脂である請求項1ないし5のいずれかの組成物。

【請求項7】前記ブロックポリイソシアネート硬化剤は、ブロックした2,5-もしくは2,6-ビス(イソシアネートメチル)-ビシク [2,2,1]ヘプタン、それらの二量体、三量体、または脂肪族多価アルコールとの付加体である請求項6の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明の背景

本発明はカチオン電着塗料組成物、詳しくはアミン変性エポキシ樹脂をブロックポリイソシアネート硬化剤によって架橋することにより硬化塗膜を形成するタイプのカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】表面処理した鋼板にカチオン電着塗装した場合、ガスによるピンホールが発生し、塗膜面にクレーター状の欠陥部が発生することがある。この現象は一般にガスピンと呼ばれている。塗膜にクレーターが発生すると外観が損なわれるだけでなく、その部分から腐食が進行して耐食性が低下するほか、中塗りハジキの原因にもなる。ガスピンは、近年高い耐食性が要求される分野で多用されている亜鉛めっき鋼板において特に発生しやすい。

【0003】ガスピン発生防止のためこれまで取られていた対策は、塗料中の有機溶剂量を増やすことや、中和剤である酸濃度を高くする等であった。しかしながらこ

れらの方法は電着塗料の特性の一つであるつきまわり性に悪影響し、有機溶剤の增量は環境へ放出されるVOCを増加させる。

【0004】そこで他の性能に悪影響することなくガスピンの発生を防止ないし低下させる対策の開発が望まれている。

【0005】本発明の開示

本発明は、他の性能、ことにつきまわり性に悪影響することなくガスピンを防止し得るカチオン電着塗料組成物を提供する。

【0006】本発明のカチオン電着塗料組成物は、中和剤を含む水性媒体中に分散したアミン変性エポキシ樹脂と、ブロックポリイソシアネート硬化剤と、顔料分散ペーストとを含む。本発明の塗料組成物はさらに、ガスピン防止剤として、HLB 10.0~13.5を有する2級アルコール／エチレンオキシド付加体を含んでいる。

【0007】このガスピン防止剤は、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとも呼ばれる1種の非イオン界面活性剤である。上記範囲のHLBを有する2級アルコール／エチレンオキシド付加体は、炭素数10~16の2級高級アルコール1モルあたり、5~9モルのエチレンオキシドを付加したものである。この付加体を、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤を、酸を含む水性媒体中に分散したメインエマルションへ、エマルション中の樹脂固形分の0.01~5.0重量%，好ましくは0.5~2.0重量%添加し、その後顔料分散ペーストを加えて塗料化することにより、ガスピン発生の少ない塗料が得られる。このガスピン防止剤の添加は、これまでの方法と異なって塗料のつきまわり性に影響しない。

【0008】詳細な議論

カチオン電着塗料に使用するアミン変性エポキシ樹脂は公知である。特公昭55-34238，同56-34186，同59-15929など参照。

【0009】典型的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ環の全部をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環するか、または一部のエポキシ環を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ環をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環して製造される。

【0010】ビスフェノール型エポキシ樹脂の典型例はビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂である。前者の市販品としてはエピコート828(油化シェルエポキシ(株)、エポキシ当量180~190)、エピコート1001(同、エポキシ当量450~500)、エピコート1010(同、エポキシ当量3000~4000)などがあり、後者の市販品としてはエピコート807、(同、エポキシ当量170)などがある。また、本出願人の特開平5-306327号、同平7-33848号に開示されているように、オキサソ

リドン環を鎖中に含んでいるエポキシ樹脂から出発してもよい。

【0011】カチオン性基を導入し得る活性水素化合物としては1級アミン、2級アミンがある。その例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミンなどのほか、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの1級アミンをブロックした2級アミンがある。アミン類は複数のものを併用して用いてもよい。

【0012】エポキシ環を開環するために使用し得る他の活性水素化合物としては、フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、ニトロフェノールなどのモノフェノール類；ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、エチレンギリコールまたはプロピレングリコールのモノブチルまたはモノヘキシルエーテルなどのモノアルコール類；ステアリン酸およびオクチル酸などの脂肪族モノカルボン酸類；グリコール酸、ジメチロールブロビオン酸、ヒドロキシビバリン酸、乳酸、クエン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；およびメルカブトエタノールなどのメルカブトアルカノールが挙げられる。

【0013】かくして得られたアミン変性エポキシ樹脂は、硬化剤としてブロックポリイソシアネートと共に中和剤を含む水性媒体中に分散して乳化される。使用し得るブロックポリイソシアネートはこの分野で周知であり、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)2,5-もしくは2,6-ビス(イソシアネートメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン(ノルボルナンジイソシアネートNBDI)などの脂肪族もしくは脂環族ジイソシアネート化合物；またはこれらジイソシアネート化合物の二量体、三量体およびトリメチロールブロパン付加物などのポリイソシアネート化合物をブロック化して使用する。ブロック剤も周知であり、メタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレンギリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノール等の脂肪族アルコール；フェノール、ニトロフェノール、エチルフェノール等のフェノール類；メチルエチルケトオキシムなどのオキシム類；ε-カブロラクタム等のラクタム類を含む。

【0014】硬化剤の量は、硬化時に主体樹脂中の1級および2級アミノ基、水酸基等の活性水素含有基と反応して良好な硬化塗膜を形成するのに十分な量でなければならず、一般に樹脂の硬化剤に対する固形分重量比で表わして95/5ないし45/55、好ましくは85/1

5ないし70/30の範囲である。

【0015】主体樹脂と硬化剤は中和剤として酸を含む水性媒体中に分散もしくは乳化される。酸として塩酸、硝酸、リン酸、スルファミン酸、ギ酸、酢酸、乳酸のような無機酸および有機酸が使用できる。その量は主体樹脂のアミノ基を少なくとも20%、好ましくは30~60%を中和するに足りる量でなければならない。水性媒体は通常水であるが、少割合の有機溶媒を含んでいてもよい。

10 【0016】本発明によれば、このようにして主体樹脂とその硬化剤を含むメインエマルションを調製した後、それへガスピン防止剤として前述した非イオン界面活性剤が添加される。HLB 10.0~13.5の範囲にある2級アルコール/エチレンオキシド付加体は、アデカトールSO-105(HLB 10.5)、アデカトールSO-120(HLB 12.1)、アデカトールSO-135(HLB 13.3)の商品名で旭電化工業(株)から市販されている。これらに匹敵する他の市販品も勿論使用し得る。その添加量はメインエマルション中の固形分(主体樹脂プラス硬化剤)の0.01~5.0重量%，好ましくは0.5~2.0重量%である。

20 【0017】メインエマルションへガスピン防止剤を添加した後、顔料分散ペーストを加えて塗料化される。顔料分散ペーストは、顔料成分を水溶性の顔料分散用樹脂溶液で練合し、ペースト状としたものである。使用される分散用樹脂および顔料も周知であるが、樹脂としてはカチオン性基として4級アンモニウム塩、3級スルホニウム塩などのオニウム塩を有する樹脂が一般に使用される。顔料としては二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、塩基性ケイ酸鉛、リンモリブデン酸アルミニ等の防錆顔料、カオリין、タルク、クレー等の体质顔料を適宜配合して用いるのが一般的である。

30 【0018】塗料は、ジブチルスズオキサイドのようなウレタン開裂触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの慣用の添加剤を含むことができ、最終的に固形分濃度が15~25重量%になるように脱イオン水で希釈されて電着に使用される。

【0019】製造例1
40 搅拌機、冷却器、窒素注入管、温度計および滴下ロートを取り付けたフラスコを用意した。このフラスコに2,4-/2,6-トリレンジイソシアネート(重量比=8/2)54.0g、メチルイソブチルケトン136gおよびジブチルチニジラウレート0.5gを加え、これらを搅拌しながらメタノール10.9gをさらに滴下した。反応は室温から始め、発熱により60°Cまで昇温した。その後、30分間反応を継続した後に、エチレンギリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル54gを滴下ロートより1時間かけて滴下した。反応は、主に60~65°Cの範囲で行い、IRスペクトルを測定しながらイソシアネート基が消失するまで継続した。

【0020】次に、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量950のエポキシ樹脂285.0gを加え、125°Cまで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン0.62gを加え、エポキシ当量1120になるまで反応させた。その間副生するメタノールはデカンターを用いて留去した。その後冷却し、ジエタノールアミン29.1g、N-メチルエタノールアミン21.5gおよびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物(79重量%メチルイソブチルケトン溶液)32.9gを加え、110°Cで2時間反応させた。その後、メチルイソブチルケトンで不揮発分80%になるまで希釈し、主体樹脂を得た。

【0021】製造例2

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロート*

成 分

*を備えたフラスコに、2,5-および2,6-ビス(イソシアナートメチル)-ビジクロ[2,2,1]ヘプタン(三井東圧社製)206g(不揮発分50%)、メチルイソブチルケトン95.2gおよびジブチルスズジラウレート0.02gを秤取し、70°Cまで昇温した。均一に溶解した後、メチルエチルケトオキシム174gを2時間かけて滴下した。滴下終了後反応温度7.0°Cを保持したままIR分析によりNCO基が消失するまで反応させ、硬化剤を得た。

10 【0022】製造例3

下記配合で、顔料分散用樹脂と顔料をサンドグライドミルを用いて粒度10μm以下になるまで分散し、顔料分散ペーストを得た。

【0023】

量

顔料分散用樹脂(日本ペイント(株)製 スルホニウム塩型樹脂)	125.0g (樹脂固体分75.0g)
イオン交換水	400.0g
カーボンブラック	8.5g
カオリン	72.0g
二酸化チタン	345.0g
リンモリブデン酸アルミニウム	75.0g

【0024】実施例1～5および比較例1～5

主体樹脂と硬化剤を固体分配合比で70:30になるように混合し、冰酢酸を加えて中和率42.5%になるように中和し、その後イオン交換水を加えてゆっくり希釈した。その後固体分が36.0%になるようにメチルイソブチルケトンを除去し、メインエマルションを調製した。

【0025】得られたメインエマルション2000gに、表1に示す種類および割合の非イオン界面活性剤を※

表 1

※添加した後、顔料ベースト460g、固体分に対して1%のジブチルスズオキサイドを混合し、イオン交換水を加えて固体分20.0%のカチオン電着塗料を調製した。

【0026】得られた塗料を種々の条件でガスピニ性、つきまわり性、耐食性および消泡性について試験した。

30 結果を表1および表2に示す。

【0027】

【表1】

項目	実施例				
	1	2	3	4	5
非イオン界面活性剤 ¹⁾	0.5%	2.0%	5.0%	1.0%	1.0%
SO-105					
SO-120					
SO-135					
SO-80					
SO-145					
ガスピニ性 ²⁾	○	○	○	○	○
つきまわり性 ³⁾	○	○	○	○	○
耐食性 ⁴⁾	○	○	○	○	○
消泡性 ⁵⁾	○	○	○	○	○

【0028】

【表2】

7
表 2

項目	比較例				
非イオン界面活性剤 ¹⁾	1	2	3	4	5
SO-105				8.0 %	
SO-80	1.0 %		なし		
SO-145		1.0 %			
NP-650					1.0 %
ガスピン性 ²⁾	×	○	×	○	○
つきまわり性 ³⁾	○	○	○	×	○
耐食性 ⁴⁾	×	○	×	×	△
消泡性 ⁵⁾	○	×	○	×	×

【0029】1) 非イオン界面活性剤：いずれも旭電化
工業製アデカトールシリーズ

SO-105：2級アルコール5モルEO付加体，HL
B10.5

SO-120：2級アルコール7モルEO付加体，HL
B12.1

SO-135：2級アルコール9モルEO付加体，HL
B13.3

SO-80：2級アルコール3モルEO付加体，HL B
約8

SO-145：2級アルコール12モルEO付加体，HL
B14.0

NP-650：ノニルフェノール5モルEO付加体，HL
B10.0

2) ガスピン性：化成処理を行った亜鉛めっき鋼板に、
200V, 220V, 240V, 260V, 280Vへ
それぞれ5秒で昇圧後、175秒で電着後、水洗し、1
60°Cで10分焼付けし、塗面状態を観察した。

○：280V以上でガスピンなし

△：220V～260Vでガスピンなし

×：200Vでガスピンあり

3) つきまわり性：フォードパイプ法により評価した。*

* ○：つきまわり性良好

×：つきまわり性不良

4) 耐食性：未処理リン酸亜鉛鋼板に、乾燥膜厚20μ
mになるように電着し、水洗後、150°Cで10分間焼
付けし、5%食塩水に55°Cで240時間浸漬する。
その後テープ剥離によって剥がれた面積の割合を測定し
た。

○：剥離面積10%以下

△：剥離面積10～30%

×：剥離面積30%以上

5) 消泡性：塗料100mlを1mの高さからフォード
カップを用いて500mlメスリンダーへ注加し、3
0分後液面から上部の泡立ち体積を測定した。

○：30ml以下

△：30～50ml

×：50ml以上

【0030】比較例6

実施例1において、界面活性剤を中和した主体樹脂と硬
化剤の混合物をイオン交換水でエマルション化する際に
添加して同時に乳化したこと除き、実施例1に同じ。

【0031】結果は200Vでガスピンが発生したこと
を除き実施例1に同じ。

フロントページの続き

(72)発明者 高崎 東彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内